

TJM



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In the application of

Docket No: Q78274

Koyata TAKAHASHI, et al.

Appln. No.: 10/695,802

Group Art Unit: 1772

Confirmation No.: 6874

Examiner: William P. Watkins, III

Filed: October 30, 2003

For: ISLAND PROJECTION-MODIFIED PART, METHOD FOR PRODUCING THE SAME,
AND APPARATUS COMPRISING THE SAME

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority document.

Respectfully submitted,

Peter D. Olexy
Registration No. 24,513

SUGHRUE MION, PLLC
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

WASHINGTON OFFICE

23373

CUSTOMER NUMBER

Enclosures: Japan 2002-317578

Date: October 26, 2005

BEST AVAILABLE COPY

1040700-
Inv: TAKAHASHI, et al.
Rel. Date: 10-30-2003
Copy #: 6874

ART UNIT 1772

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年10月31日
Date of Application:

出願番号 特願2002-317578
Application Number:

[ST. 10/C] : [JP2002-317578]

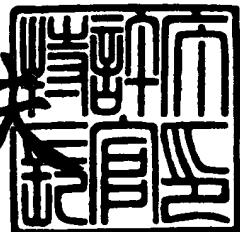
申請人 東ソー株式会社
Applicant(s):

**CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT**

2003年11月11日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 PA211-0906

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C23C 14/34

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県相模原市大野台 2-13-17

【氏名】 高橋 小弥太

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県藤沢市川名 888-2-608

【氏名】 向後 雅則

【特許出願人】

【識別番号】 000003300

【氏名又は名称】 東ソー株式会社

【代表者】 土屋 隆

【電話番号】 (03)5427-5134

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003610

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ガラス修飾部品及びその製造方法並びにそれを用いた装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材上に幅 $5 \sim 300 \mu\text{m}$ 、高さ $2 \sim 200 \mu\text{m}$ の範囲のガラスからなる島状突起を有し、当該島状突起が球状または釣鐘状であり、当該島状突起の個数が $20 \sim 5000$ 個/ mm^2 であることを特徴とするガラス修飾部品。

【請求項 2】 前記島状突起が、ガラスの溶射膜が形成された基材上に形成されていることを特徴とする請求項 1 のガラス修飾部品。

【請求項 3】 ガラスからなる島状突起及び／又はガラスの溶射膜におけるガラスが石英ガラスである請求項 1～2 に記載のいずれかのガラス修飾部品。

【請求項 4】 プラズマ溶射法による基材上へのガラスからなる島状突起の形成において、ガラス原料供給量を基材の表面積に対して $1 \sim 20 \text{ mg/cm}^2$ とすることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のガラス修飾部品の製造方法

。

【請求項 5】 請求項 1～3 に記載の部品を用いた成膜装置。

【請求項 6】 プラズマエッティングによって膜が堆積またはエッティングされる部分に請求項 1～3 に記載の部品を用いたプラズマエッティング装置。

【請求項 7】 逆スパッタにより膜が堆積またはエッティングされる部分に請求項 1～3 に記載の部品を用いたプラズマクリーニング装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体等の製造における成膜装置、プラズマ処理装置（プラズマエッティング装置、プラズマクリーニング装置）に用いるガラス修飾部品に係り、これらの装置に用いた場合に当該部品からの発塵がないものを提供するものである。

。

【0002】

【従来の技術】

半導体等の製造において、成膜基板に対するポリシリコン、酸化珪素、窒化珪

素などの成膜には、耐熱性に優れ、かつ加工し易いガラス部品、例えば石英ガラスや耐熱ガラス製の反応管やベルジャーが主に用いられている。これらの成膜では、目的とする成膜基板だけでなく石英製の反応管、ベルジャー等の部品に膜状物質が付着していた。その結果、成膜操作を重ねることにより反応管、ベルジャーに付着した膜状物質が厚くなり、当該物質と石英ガラスの熱膨張率の差により、反応管、ベルジャーにひびが入ったり膜状物質が剥離して発塵となり、成膜基板を汚染するという問題があった。

【0003】

この様な問題を解決する方法として、例えば被処理体に負のバイアスをかけてプラズマクリーニングを施す装置が提案されている。（例えば、特許文献1参照）しかしこのようなプラズマクリーニング装置でも、被処理体のエッチングにより飛散した粒子が装置内に膜状に付着し、処理数の増加とともに堆積した膜状物質は剥離して処理製品の汚染原因となっていた。

【0004】

膜状物質の保持性を向上する方法として、部品の表面にMo、W、Al、WCなどのプラズマ溶射膜を形成することにより、付着した膜状物質の内部応力の分散と接着面の増大を図り、膜状物質の剥離を防止する方法、或いは部材にアルミニウムを溶射して付着した膜状物質の剥離を防止する方法などが提案されている。（例えば、特許文献2、3参照）さらに石英ガラス部品の表面に石英よりもプラズマに対して高い耐食性を有する絶縁膜を施す、特に爆発溶射により緻密なアルミナ系セラミックスを形成することが開示されている。（例えば、特許文献4参照）しかし石英ガラス部品に石英ガラス以外の皮膜（Mo、W、Al、WC、アルミナ等）を被覆したものでは、石英ガラスと皮膜の熱膨張率の違いから皮膜自身が剥離し易いという問題があった。

【0005】

一方、成膜装置やプラズマエッティング装置、プラズマクリーニング装置の部材に付着した膜状物質の剥離問題を解決する方法として、プラスト処理による粗面化をした石英ガラス部品、或いはプラスト処理後に酸エッティング処理を施した石英ガラス部品が提案されている（例えば、特許文献5参照）。しかし、プラスト

法で処理された石英ガラス部品は加工された粗面下にマイクロクラックが発生し、かけらが装置内で塵芥（異物）となるという問題があった。また、マイクロクラックの入った部品は機械的強度が低下しており、部品の短寿命化という問題があった。さらにマイクロクラック内へ不純物が浸入すると部品が失透するという問題もあった。かけらによる塵芥（異物）の問題は、プラスト処理後に酸エッチング処理を行い、さらに熱による表面溶融処理を行うことによりある程度は低減されるが、まだ十分とはいえないかった（例えば、特許文献6参照）。またプラスト処理をした石英ガラス部品は、付着した膜状物質を除去するために硝フッ酸洗浄等を繰り返すと、部品表面の粗面がなだらかになり、この様な表面に付着した膜状物質は容易に剥離してパーティクルとなるという問題があった。

【0006】

他に、石英ガラス部品表面の粗面（凹凸）形状を機械加工によらない化学的処理のみで形成する方法が提案されている。（例えば、特許文献7、8参照）化学的処理法では、部品表面にマイクロクラックが入らないためそれに起因する汚染はないが、得られる表面の凹凸が小さく、付着した膜状物質の剥離防止には不十分であった。また、化学処理法では、処理回数の増加に伴って処理薬剤の性能が経時変化するため、当該部品を安定的に製造することが困難であった。

【0007】

またガラスの表面形状として、ガラスの表面に幅が70～1000μm、高さが10～100μmの小突起物が均一に分布するガラス治具が提案されている。（例えば、特許文献9参照）当該方法で得られる表面形状は、突起物の表面に亀裂があり、見かけ上大きな突起物の表面に小さな突起物が形成されているものしか得られていなかった。この様な突起物はフッ酸を含む酸による溶解の化学処理法によって形成されたものであったため、大きな突起自体がなだらかなものとなり易く、付着した膜状物質の剥離防止には必ずしも十分ではなかった。また突起物表面にある微小突起、或いは突起物の亀裂がプラズマの電界集中、或いは脱離の原因となるため、それ自身がパーティクルの原因となり易かった。特に、使用後に酸洗浄して再利用する際に、微小突起部分がエッチングされて剥離し、洗浄を繰り返すほどその剥離物によるパーティクル発生の問題があった。

【0008】**【特許文献1】**

米国特許第5460689号

【特許文献2】

特開昭60-120515号公報

【特許文献3】

特開平4-268065号公報

【特許文献4】

特開平8-339895号公報

【特許文献5】

特開平10-59744号公報

【特許文献6】

特開平09-202630号公報

【特許文献7】

特開平11-106225号公報

【特許文献8】

特開平2002-068766号公報

【特許文献9】

特開2002-110554号公報

【0009】**【発明が解決しようとする課題】**

成膜装置、或いはプラズマ処理装置の使用において、装置内の部品に付着した膜状物質の剥離による塵芥（異物）、パーティクルの発生を防止することは本発明の技術領域で極めて重要な課題であった。本発明は、成膜やプラズマ処理において、膜状物質の剥離並びにパーティクル発生がないガラス修飾部品及びその製造方法、並びにそれを用いた装置に関するものである。

【0010】**【課題を解決するための手段】**

本発明者は、上述のような現状に鑑み、鋭意検討を行った結果、基材上に、ガ

ラスからなる島状突起を有するガラス修飾部品で、特にプラズマ溶射法によって形成した島状突起物で、島状突起の球状または釣鐘状であるガラス修飾部品では、パーティクルの発生がなく、ガラス部品表面に堆積した膜状物質の保持性が高められることを見出した。さらに当該部品は、部品の使用後に酸洗浄処理しても表面の突起状態が保たれ、パーティクル発生の抑制並びに膜状物質の保持効果が維持されることを見出した。またこの様なガラス修飾部品は、プラズマ溶射法によって供給するガラス原料を基材表面積に対して 20 mg/cm^2 以下とすることによって得られることを見出した。加えて本発明のガラス修飾部品を用いた成膜装置、プラズマエッチング装置、プラズマクリーニング装置では、パーティクルの発生が防止されることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【0011】

以下本発明を詳細に説明する。

【0012】

本発明の石英ガラス修飾部品は、基材上にガラスからなる島状突起を有するガラス修飾部品、或いはガラスの溶射膜が形成された基材上に、ガラスからなる球状または釣鐘状の島状突起を有することを特徴とするガラス修飾部品である。

【0013】

図1及び図2に基材上にガラスからなる島状突起を有するガラス修飾部品の模式図を示す。本発明のガラス修飾部品は、平滑なガラス基材10、又は20に、ガラスからなる球状の島状突起、或いは釣鐘状の突起を有するものである。本発明ではこれらの突起は島状に夫々独立したものであり、幾つかの島状突起が重なっていても良いが、球状、或いは釣鐘状の突起が相互に繋がることによって全体として膜となっていないものである。

【0014】

ここで球状の島状突起とは、厳密な球形状に限定されず、図1の12に示す球が欠けた形状、半球状、丸みを帯びた変形した形状を指し、またこれら幾つかが重なったものを含む。また釣鐘状の島状突起も図2の22に例示する様に、上部が半球状で底部の幅が上部より広い山形の形状や、これら幾つが重なったものが半球状で底部の幅が上部より広い山形の形状や、これら幾つが重なったものを指す。また、本発明ではこれらの球状、或いは釣鐘状の島状突起が混在しても指す。

、重なっていても良いが、これらの幾つかが重なることによって閉ざされた空洞が無い方が好ましい。

【0015】

本発明の球状、釣鐘状の島状突起は、その形状に鋭角部分がないものであることが好ましい。突起の形状が鋭角であると、プラズマ中の電界が鋭角部分に集中して選択的にエッチングされ、パーティクルの発生原因となるからである。

【0016】

本発明の島状突起1個あたりの大きさは、幅 $5 \sim 300 \mu\text{m}$ 、高さ $2 \sim 200 \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。幅が $5 \mu\text{m}$ および高さが $2 \mu\text{m}$ 以下の低くつぶれた突起物では、付着物の保持性が低下する。一方、幅が $300 \mu\text{m}$ および高さが $200 \mu\text{m}$ を越えると付着物の保持性は向上するが、当該部分がプラズマによって部分的にエッチングされ、パーティクルが発生し易くなる。以上のことから、島状突起の特に好ましい大きさは、突起1個当たりの大きさが、幅 $10 \sim 150 \mu\text{m}$ 、高さ $5 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲である。

【0017】

本発明の島状突起の数は、 1mm^2 単位面積当たりの個数が $20 \sim 5000$ 個の範囲であり、特に $50 \sim 1000$ 個/ mm^2 であることが好ましい。 20 個/ mm^2 未満では付着物の保持性が低下し、 1000 個/ mm^2 以上では、島状突起が重なって膜となり、突起としての効果が低減し、パーティクルが発生し易くなる。

【0018】

本発明の島状突起による表面層の突起は、化学処理（特許文献7、8他）によって得られる凹凸に比べて高低差が大きいため、部品を酸洗浄しても表面の凹凸が維持され易く、付着物の保持性を低下させることなく再利用が可能である。従来の化学処理によって得られる突起物（特許文献9）の表面には、微細な小突起或いは亀裂があり、それ自身がパーティクルの発生原因となつたが、本発明の島状突起はその表面に微小突起がないため、パーティクルの発生が著しく低減される。

【0019】

本発明の突起の形、大きさ、突起表面の状態は、ガラス修飾部品の断面または上部を走査型電子顕微鏡などによって確認することができる。

【0020】

また、本発明のもうひとつのガラス修飾部品は、基材の表面にガラスの下地層を形成し、その上に上述の島状突起物を形成したものである。図3に模式図を示す。基材30上に、ガラスからなる下地層31が形成され、さらに前記下地層の上に島状突起のによる表面修飾層32が形成されている。この様に基材表面にガラス下地層を形成すると、基材からの不純物拡散が防止でき、また基材表面に損傷がある場合には、前記下地層が穴埋めして平滑にすることにより、パーティクルの発生をさらに防止することができる。

【0021】

下地のガラス層の膜厚は $100\sim1000\mu m$ であり、特に緻密で $100\mu m$ 以上の空洞がなく、平滑であることが好ましい。下地表面の平滑性が低いと、その上に形成する島状突起によって形成する高低差が下地の凹凸によって吸収される場合がある。下地表面の平滑性としては、例えば表面粗さRaで $1\sim5\mu m$ の範囲であることが好ましい。

【0022】

本発明における基材はガラスであっても良いが、金属、セラミック等も用いることが出来る。本発明の部品で、特に基材の上にガラス溶射膜による下地層を形成しているものでは、基材からの不純物混入の問題がなく、ガラス基材と同等の性能を發揮することができる。

【0023】

本発明のガラス修飾部品に用いるガラス材料としては、石英ガラス、バイコール（登録商標）、アルミノ珪酸ガラス、ほう珪酸ガラスなどの無アルカリガラスなどの耐熱ガラス、及びシリカに2a、3a族元素などを添加したプラズマ耐性ガラス等を用いることができる。特に本発明のガラス修飾部品を用いる技術領域では、耐熱衝撃性、高純度が要求されるため、熱膨張率が $5\times10^{-6}/K$ 以下のガラス、また高純度な石英ガラスを用いることが好ましい。

【0024】

島状突起、下地層、基材は同じ材質であっても良いが、それぞれ異なる材質でも良い。ここで異なる材質を用いる場合、熱衝撃による割れを抑制するために夫々の材質の熱膨張率の差が $5 \times 10^{-6} / K$ 以内であることが好ましい。

【0025】

次に本発明のガラス修飾部品の製造方法を説明する。

【0026】

本発明のガラス修飾部品は、プラズマ溶射法で基材上に島状突起を形成する方法において、用いる原料ガラスの種類によって最適値は異なるが、ガラス原料供給量を基材の表面積に対して $1 \sim 20 \text{ mg/cm}^2$ とすることによって製造することが出来る。

【0027】

プラズマ溶射法において、基材の表面積に対する原料供給が 20 mg/cm^2 を超えた場合、島状突起が重なり、本発明の形状とは異なる膜が形成され易い。一方、 1 mg/cm^2 未満の原料供給では、得られる島状突起が小さく、またその形成速度が遅いため好ましくない。原料供給としては、特に $5 \sim 10 \text{ mg/cm}^2$ の範囲であることが好ましい。

【0028】

島状突起の形成は、基材に対して 1 回の溶射で形成することが好ましい。何回に分けて溶射すると、島状突起が重なり合って膜となり易い。一方、1 回の溶射で島状突起を形成した後で、表面の付着微粒子を除去するため、或いは島状突起の基材への密着性を向上する目的で、原料を供給しないでプラズマジェットを基材表面に照射することが好ましい。

【0029】

本発明におけるガラス修飾部品の島状突起形成は、プラズマ溶射法を用い、プラズマジェットにより基材又は基材上のガラス下地層の表面を溶融する条件で製造することが好ましい。基材又はガラス下地層の表面を溶融させながら原料粉末を供給して溶射を行うことにより、島状突起の基材或いはガラス下地層への密着性を向上することが出来る。また、一旦島状突起を形成した後に、引き続きプラズマジェットを照射して当該表面を溶融すると、島状突起の基材への密着性を高

める効果がある。

【0030】

プラズマジェットを基材に照射するプラズマガンと基材の距離は、用いる装置によって異なるが、例えば図4に示すような通常のプラズマ溶射装置の場合、基材と溶射ガン先端にある粉末供給口の溶射距離は50mm程度、溶射パワーを35kW以上とするような条件が例示できる。一方、減圧プラズマ溶射法を用いれば、プラズマジェットの形状が長くなる為、基材と溶射ガンの距離が100mm以上であってもよい。

【0031】

特に大型のガラス修飾部品を製造する場合、プラズマ溶射法の中でも複トーチ型プラズマ溶射装置（特公平6-22719、溶射技術 Vol. 11, No. 1, p. 1~8 (1991年) 他参照）を用いて層流のプラズマジェットで溶射することが好ましい。図5に複トーチ型プラズマ溶射装置の概要を示す。複トーチ型プラズマ溶射装置では、長さが数百mmの層流炎プラズマ（通常は乱流状態で50mm程度）が形成出来るため、溶射距離が100mmでも本発明の島状突起を形成することが出来る。

【0032】

用いる溶射粉末の粒径は、平均粒径 $20\mu m$ 以上 $100\mu m$ 以下であることが好ましい。平均粒径 $20\mu m$ 未満では原料粉末自身に十分な流動性がないためプラズマ中に原料を均一に導入することが難しい。一方、平均粒径が $100\mu m$ を超えると、溶射粒子の溶融が不均一となり、得られる島状突起の基材に対する密着性が悪くなり易い。

【0033】

本発明では基材表面の温度をあらかじめ予熱することが好ましい。基材表面をあらかじめ予熱することは、基材との密着性の高い島状突起を得るために有効である。基材を予熱しないと島状突起の密着強度が低下し、使用後に付着物を酸エッチング液で除去する際に、島状突起が剥離し易い。予熱温度は用いる基材の種類によっても異なるが、例えば石英ガラス基材の場合 $700\sim1500^{\circ}C$ 、特に $800\sim1200^{\circ}C$ の範囲が好ましい。予熱温度を上げすぎるとガラスが結晶化

して失透したり形状が変化するため好ましくない。

【0034】

本発明のガラス修飾部品は、基材の上にガラスの下地層を形成したものでも良い。ガラスの下地層を形成する基材は、ガラス基材だけでなく、金属、セラミックの基材でも良い。この様な下地層の形成方法は、特に限定されないが、ここでもプラズマ溶射法が適用できる。

【0035】

プラズマ溶射法による下地層の形成方法としては、例えば図4、又は図5に例示した装置並びに条件で、原料粉末の供給量を 20 mg/cm^2 以上とし、溶射を何回か繰り返すこと以外は上述の島状突起形成と同様の溶射条件で形成することが出来る。下地層の表面は平滑な方が好ましいため、下地層を形成した後、原料粉末を供給しないでプラズマジェットを照射し、下地層表面を溶融処理することが好ましい。

【0036】

また島状突起の形成方法として、シリコンのアルコキシド溶液を用いたゾルゲル法とプラズマ溶射法を組合せて行っても良い。例えば、シリコンのアルコキシド溶液に数 μm から数百 μm のシリカ粒子を分散することによりシリカの下地層と島状突起を予備形成した後、プラズマ溶射法のプラズマジェットを当該表面に照射することにより、同様のガラス修飾表面を得ることができる。この場合、プラズマ溶射法による照射をすることは必須である。なぜならば、照射をしないと本発明に特徴的な球状又は釣鐘状の島状突起、すなわち突起自身の表面が鋭角でない突起とはならないからである。

【0037】

本発明のガラス修飾部品は、島状突起形成後に酸洗浄することにより付着した微小粒子を除去しても良い。本発明のガラス修飾部品の島状突起は、プラズマ溶射法の操作によって島状突起自身の表面に微小な突起物をなく形成することが出来るが、プラズマ溶射の操作だけでは目には見えにくい微小な付着物が島状突起の表面に残ることがある。その様な微小付着物が残存したままでは、部品の使用中にそれらが脱落し、パーティクル、異物の原因となることがある。そこでプラ

ズマ溶射法によって島状突起を形成した後で、酸で洗浄すれば、その様な付着物を完全に除去することが出来る。ここで酸洗浄は、フッ酸や硝酸の洗浄液で行うことが好ましい。

【0038】

さらに本発明では、上記に示したガラス修飾部品を用いた成膜装置を提案するものである。

【0039】

本発明でいう成膜装置の成膜方法は限定しないが、CVD法（Chemical Vapor Deposition）、スパッタ法等が例示できる。ガラス修飾部品の使用方法としては、当該装置内で成膜する製品基板以外で、膜状物質が堆積する部分に用いる部品として用いることが好ましい。例えば反応管または、ベルジャーとして用いることが挙げられる。特にポリシリコン、酸化珪素、窒化珪素などを600～1000℃の高温で成膜するCVD成膜装置において、本発明の表面修飾層や下地層を石英ガラスで形成した石英製の反応管或いはベルジャーを使用すれば、基材の石英ガラスと下地層、修飾層の熱膨張率差による割れや剥がれがなく、付着した膜状物質の剥離によるパーティクルの発生がなく、長時間の連続成膜が可能な装置となり得る。

【0040】

また、本発明では、上記に示した表面修飾層を有するガラス修飾部品を用いたプラズマエッチング装置とプラズマクリーニング装置を提案するものである。ガラス修飾部品の使用方法は、これらの装置の中で膜状物質が付着する部位、或いはプラズマと接触して部品表面が剥離し易い部位に用いることが好ましく、例えばリング状フォーカス部品またはベルジャーとして用いることが挙げられる。

【0041】

プラズマエッチング装置、プラズマクリーニング装置とは、装置内に設置した製品にプラズマを照射し、製品の表面を剥離、或いは清浄化する装置である。

【0042】

ここでプラズマエッチング装置で膜が堆積する部分とは、プラズマエッチング装置内で製品にプラズマを照射し、製品表面を剥離した際、剥離された物質が飛

散して装置内に付着する部分のことである。本発明でいうプラズマによりエッチングされる部分とは、装置内の製品以外の部分でプラズマが接触してエッティングされる部分をさす。本来これらの装置ではプラズマを製品に照射して当該製品表面を剥離するものであるが、当該プラズマを製品だけに選択的に照射することは困難であり、装置内の製品周辺の装置部品にもプラズマが接触し、当該部分の表面が剥離される。そういう部分の部品に、本発明の部品を用いれば、プラズマにより選択的にエッティングがされ難く、パーティクルの発生が少ない。

【0043】

次にプラズマクリーニング装置で膜が堆積する部分とは、プラズマクリーニング装置内で製品にプラズマを照射して逆スパッタ、即ち製品表面を清浄化した際に、清浄化で除去された物質が飛散して装置内に付着することである。ここでプラズマクリーニング装置でもプラズマエッティング装置でも、製品表面をプラズマで剥離する原理は基本的に同じものである。本発明でいうプラズマクリーニングにより逆スパッタされる部分とは、製品以外の部品にプラズマが接触して逆スパッタ（エッティングによる清浄化）される部分をさす。本来これらの装置ではプラズマを製品に照射して当該製品表面を清浄化するものであるが、当該プラズマを製品だけに選択的に照射することは困難であり、装置内の製品周辺の装置部品にもプラズマが接触し、当該部分の表面も清浄化される。

【0044】

本発明のガラス修飾部品を用いた装置は、初期パーティクルの発生がなく、プラズマ処理により堆積した付着物の保持性を高め、付着物の剥離によるパーティクルを減らし、装置の連続使用期間を長くする事ができる。

【0045】

【実施例】

本発明を実施例に基づき更に詳細に説明するが本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0046】

実施例 1

図5に示すような複トーチ型プラズマ溶射装置を用いて、プラズマガス52と

して窒素を5 SLM (Standard Litter per Minite) 流し、粉末53を供給する事無く、溶射距離54を80mmとし、溶射ガンを80mm/秒の速度で移動させながら、20kWのパワーで熱プラズマを生成し、平滑な石英ガラス基材面55を1回予熱した。ここで、熱プラズマの長さは300mm程度でプラズマは層流状態であった。プラズマ加熱直後の予熱温度は820℃であった。次に、平均粒径が50μmの石英ガラス粉末の粉末供給量を1g/分とし、速度を100mm/秒、ピッチ4mmで溶射ガンを移動させながら1回溶射し、島状突起物を有する表面層を形成した。この場合の基材表面に対する原料粉末の供給量は5mg/cm²相当であった。その後形成した島状突起上に石英ガラス粉末を供給する事無く溶射ガンを120mm/秒の速度で1回溶射し、島状突起と基材表面を溶融し、島状突起表面の付着物の再溶融、並びに島状突起の石英ガラス基材への密着性を向上した。次に、フッ酸5%の水溶液に30分間浸漬し、その後超純水で洗浄し、クリーンオーブンで乾燥した。顕微鏡で表面を観察した結果、表面層には球状の島状突起が認められ、突起1個当たりの大きさは幅5~50μm、高さは5~60μmで、突起の数は約180個/mm²であった。また、触針式の表面粗さ計で測った表面粗さはRaは12μmであった。

【0047】

実施例2

平均粒径が20μmの石英ガラス粉末を用いたこと以外は実施例1と同条件を行った。顕微鏡で表面を観察した結果、表面層には球状の島状突起が認められ、突起1個当たりの大きさは幅5~20μm、高さは2~40μmで、突起の数は約3000個/mm²であった。また、触針式の表面粗さ計で測った表面粗さRaは5μmであった。

【0048】

実施例3

研削加工した石英ガラス基材を850℃に予熱後、石英ガラス粉末の粉末供給量を2g/分とし、溶射距離を80mmで速度を80mm/秒、ピッチ4mmで溶射ガンを移動させ、6回繰り返し溶射することによって石英ガラス基材の上に

石英ガラス溶射膜の下地層を形成した。次に溶射ガンを80mm/秒の速度で石英ガラス粉末を供給する事無く1回溶射し、下地層の表面を再溶融し、表面が平滑で膜厚約 $300\mu\text{m}$ の石英溶射膜とした。この平滑な下地層の上に、粉末供給量を2g/分とし、表面層溶射後の再溶融条件として溶射ガンを100mm/秒の速度で行ったこと以外は実施例1と同条件で、島状突起を有する表面層を形成した。この場合の基材表面に対する原料粉末の供給量は下地層形成で60mg/ cm^2 相当、島状突起形成で10mg/ cm^2 相当であった。顕微鏡で表面を観察した結果、表面層には多数の球状および釣鐘状の突起が混在した表面層が認められ、突起1個当たりの大きさは幅 $10\sim150\mu\text{m}$ 、高さは $10\sim100\mu\text{m}$ で、突起の数は約150個/ mm^2 であった。また、触針式の表面粗さ計で測った表面粗さRaは $20\mu\text{m}$ であった。

【0049】

実施例4

基材としてジルコン($\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$)を用いた以外は、実施例3と同様の方法で石英ガラス下地層及び島状突起を形成した。顕微鏡で表面を観察した結果、下地の膜厚は $280\mu\text{m}$ であった。また表面層には多数の球状および釣鐘状の突起が混在した表面層が認められ、突起1個当たりの大きさは幅 $10\sim150\mu\text{m}$ 、高さは $10\sim100\mu\text{m}$ で、突起の数は約170個/ mm^2 であった。また、触針式の表面粗さ計で測った表面粗さRaは $25\mu\text{m}$ であった。

【0050】

実施例5

基材としてステンレス板を用いた以外は、実施例3と同様の方法で石英ガラス下地層及び島状突起を形成した。顕微鏡で表面を観察した結果、下地の膜厚は $320\mu\text{m}$ であった。また表面層には多数の球状および釣鐘状の突起が混在した表面層が認められ、突起1個当たりの大きさは幅 $20\sim160\mu\text{m}$ 、高さは $20\sim100\mu\text{m}$ で、突起の数は約200個/ mm^2 であった。また、触針式の表面粗さ計で測った表面粗さRaは $23\mu\text{m}$ であった。

【0051】

実施例6

ガラス基材および溶射粉末材として、バイコールガラスを用いたこと以外は実施例1と同条件で行った。顕微鏡で表面を観察した結果、表面層には球状の島状突起が認められ、突起1個当たりの大きさは幅5~50μm、高さは5~55μmで、突起の数は約200個/mm²であった。また、触針式の表面粗さ計で測った表面粗さRaは10μmであった。

【0052】

実施例7

ガラス基材および溶射粉末材として、アルミノ珪酸ガラスを用いて、表面層の溶射条件として、粉末を供給する事無く、溶射距離120mmとし、速度を100mm/秒、ピッチ4mmで溶射ガンを移動させながら、20kWのパワーで熱プラズマを生成し、平滑なアルミノ珪酸ガラス基材面を1回予熱した。プラズマ加熱直後の予熱温度は500℃であった。次に、平均粒径が50μmの石英粉末の粉末供給量を1g/分とし、120mm/秒の速度で溶射ガンを移動させながら1回溶射し、島状突起を形成した。その後、溶射ガンを140mm/秒の速度で石英粉末を供給する事無く1回溶射し、基材及び島状突起の表面を再溶融した。次にフッ酸5%の水溶液に30分間浸漬し、その後超純水で洗浄し、クリーンオーブンで乾燥した。顕微鏡で表面を観察した結果、表面層には球状および釣鐘状の突起が混在した表面層が認められ、突起1個当たりの大きさは幅5~30μm、高さは5~40μmで、突起の数は約140個/mm²であった。また、触針式の表面粗さ計で測った表面粗さはRaは8μmであった。

【0053】

実施例8

平滑な石英ガラス基材表面に、ゾルーゲル法で島状突起を予備成形し、プラズマ溶射法にて加熱溶融し、当該予備成形突起物を平滑な球状または釣鐘状とした。まず、シリコンのアルコキシド-Si(OCH₃)₄、アルコール-C₂H₅OH、水-H₂O、塩酸-HClの混合液を調合した。この混合溶液に溶液の重量に対して5%重量の平均粒径30μmの石英粉末を良く混ぜ攪拌し静置した。粘度が15センチポイズとなった時点でさらに攪拌し、石英粉末を均等に分散させた。次に、石英ガラス基材をこの溶液に浸漬させ、2mm/秒の速度で引き上げ

乾燥させた。基材表面上には石英粉末が均等に分散した状態で付着していた。この基材表面を同様のプラズマ溶射装置を用いて、粉末を供給する事無く、溶射距離が80mmで、溶射ガンの速度を100mm/秒、ピッチ4mmで移動させながら、20kWのパワーで熱プラズマを生成し、石英ガラス基材面上を2回照射した。次にフッ酸5%の水溶液に30分間浸漬し、その後超純水で洗浄し、クリーンオーブンで乾燥した。表面層の膜厚は40μmであった。顕微鏡で表面を観察した結果、表面には多数の球状および釣鐘状の突起が混在した表面層が認められ、突起1個当たりの大きさは幅5~50μm、高さは5~40μmで、1mm²単位面積当たりの個数が約250個であった。また、触針式の表面粗さ計で測った表面粗さはRaは8μmであった。

【0054】

比較例1

研磨石英ガラス基板表面をホワイトアルミナ#60のグリットを用いて0.5MPaの圧力でブラストし、その後、フッ酸5%の水溶液に30分間浸漬し、超純水で洗浄し、クリーンオーブンで乾燥した。顕微鏡で表面を観察した結果、角張った粗面が確認され、断面観察ではマイクロクッラが多数認められた。また、触針式の表面粗さ計で測った表面粗さRaは13μmであった。

【0055】

比較例2

ガラス基材として、バイコールガラス、アルミノ珪酸ガラスを用いたこと以外は比較例1と同条件で行った。顕微鏡で表面を観察した結果、比較例1同様の角張った粗面及びマイクロクッラが確認された。触針式の表面粗さ計で測った表面粗さRaは15μmであった。

【0056】

比較例3

フッ化水素水溶液、フッ化アンモニウム、酢酸水溶液を混合させた処理液に表面を研削加工した石英ガラス基材を浸漬処理した。薬液処理した石英ガラスの表面粗さRaは1.5μmであった。表面を観察した結果、マイクロクラックは認められなかった。

【0057】**実施例9**

次に得られた試料の付着物に対する保持性を評価するため、スパッタ法を用いて実施例1から8及び、比較例1から3の試料に窒化珪素膜を直接成膜して付着性について試験を行った。到達真空 5×10^{-5} Paまで真空に引いた後、珪素のターゲットを用いてアルゴンガスと窒素ガスの混合ガスを0.3Paの圧力まで導入し、室温で窒化珪素の膜厚を150μm形成した。成膜後、大気に戻して1日放置後に各試料を顕微鏡で検査したところ、実施例1から8では剥離やパーティクルの発生は全く見られなかったが、比較例1から3の試料では剥離が認められた。

【0058】**実施例10**

実施例1から3および実施例6から8、並びに比較例1から3の条件にて、堆積膜が付着するLPCVD成膜装置の石英管内壁および、プラズマエッチング装置のフォーカスリング、プラズマクリーニング装置の石英製のベルジャーを試作し、成膜並びにプラズマ処理に使用した。比較例1から3の条件で試作したベルジャーを使用した場合、処理開始初期からパーティクルが認められ、特に比較例3では使用中に付着物の剥離が認められた。一方、実施例1から3、及び6から8の条件では200時間以上の連続使用でも付着物の剥離、パーティクルの発生は見られなかった。

【0059】**実施例11**

実施例1から3、及び比較例1から3の試料について、耐酸洗浄の評価を行った。硝酸（濃度61%）とフッ化水素酸（濃度46%）を1:1に混合した硝フッ酸洗浄液に実施例1から3および、比較例1から3の試料を浸漬させた。3時間後、実施例1から3の試料では溶射膜表面が中心にエッチングされたが、表面の凹凸は浸漬前と同様のレベルに保たれた。比較例1、2の試料は表面がなだらかになった。比較例3の試料では表面粗さRaが1.0μmに低下した。

【0060】

次に、同様の条件で処理した石英管、フォーカスリング及び石英ベルジャーをLPCVD成膜装置の石英管内壁、プラズマエッチング装置のフォーカスリング、プラズマクリーニング装置の石英製のベルジャーとして実際使用した。比較例1、2の条件で作製したものは開始初期からパーティクルが認められ、比較例3の条件では付着物が堆積する部分で付着物の保持性が低下し、剥離によるパーティクルが認められた。実施例1から3の条件では200時間以上の連続使用でも付着物の剥離、パーティクルの発生は見られなかった。

【0061】

【発明の効果】

本発明のガラス修飾部品、及びそれを用いた装置は、以下の効果を有する。

(1) 部品上に堆積する付着物の保持性が高いため、成膜装置、プラズマ処理装置に使用した際、付着物の剥離がなく、発塵、パーティクルの発生がない。

(2) 部品上の島状突起が球状又は釣鐘状であるため、成膜装置、プラズマ処理装置に使用した場合、当該部品へのプラズマ電界集中によるパーティクルの発生がない。

(3) 部品上の島状突起上に微小突起がないため、部品の酸洗浄後にも、表面の突起物の剥離によるパーティクル発生がなく、なおかつ形状が保たれ易く、何回も繰り返し使用が出来る。

【0062】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のガラス修飾部品の構造を示す模式図である。

【図2】本発明のガラス修飾部品の構造を示す模式図である。

【図3】本発明のガラス修飾部品の構造を示す模式図である。

【図4】一般的なプラズマ溶射装置の一例を示す図である。

【図5】複トーチ型プラズマ溶射装置の一例を示す図である。

【符号の説明】

10：基材

11：表面修飾層

12：球状突起

20：基材

21：表面修飾層

22：釣鐘状突起

30：基材

31：ガラス溶射下地層

32：表面修飾層

40：カソード

41：アノード

42：プラズマガス

43：溶射粉末（供給口）

44：溶射距離

45：基材

46：ガラス溶射膜

47：電源

50：カソード

51：アノード

52：プラズマガス（供給口）

53：溶射粉末（供給口）

54：溶射距離

55：基材

56：ガラス溶射膜

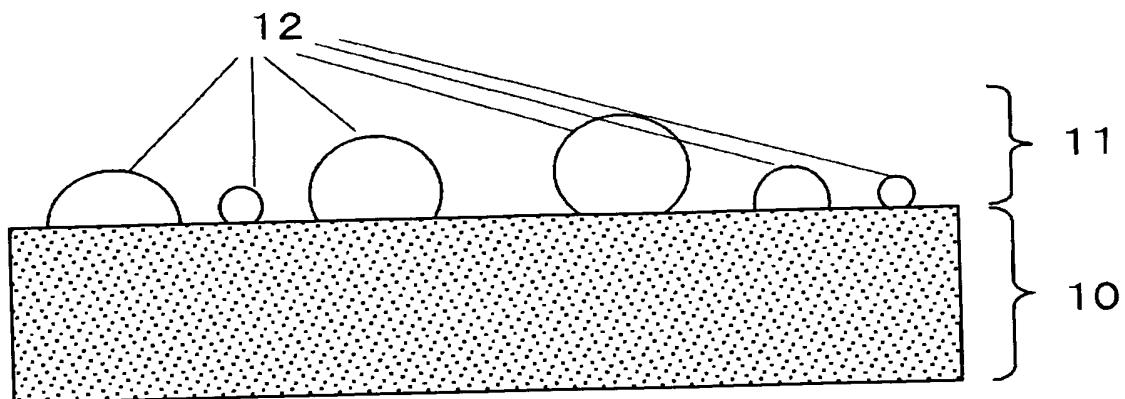
57：プラズマガス（供給口）

58：主電源

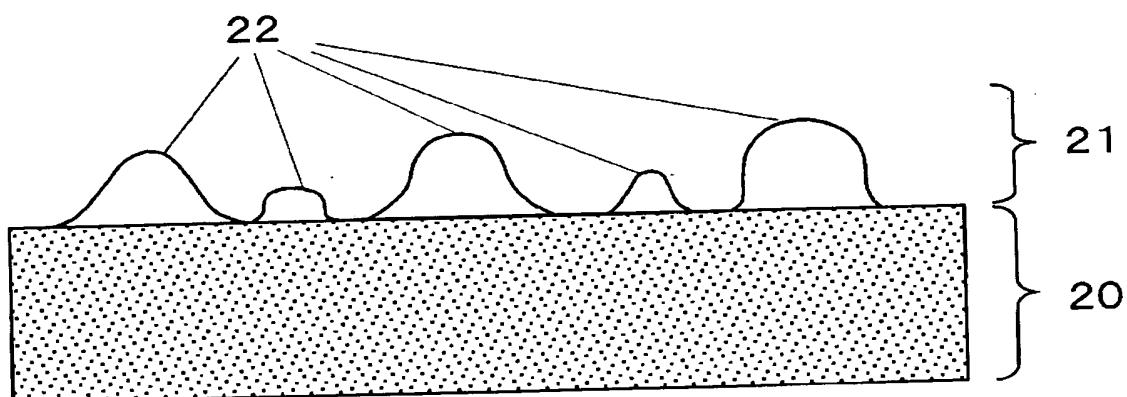
59：補助電源

【書類名】 図面

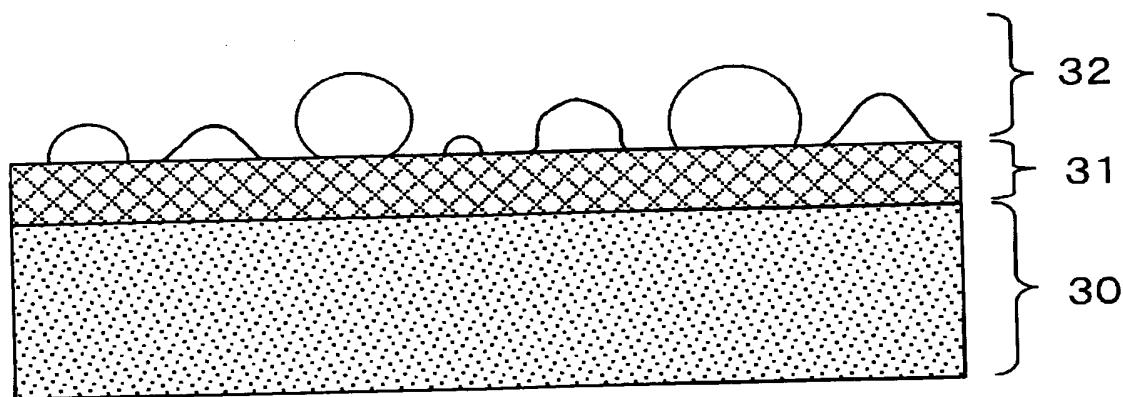
【図1】



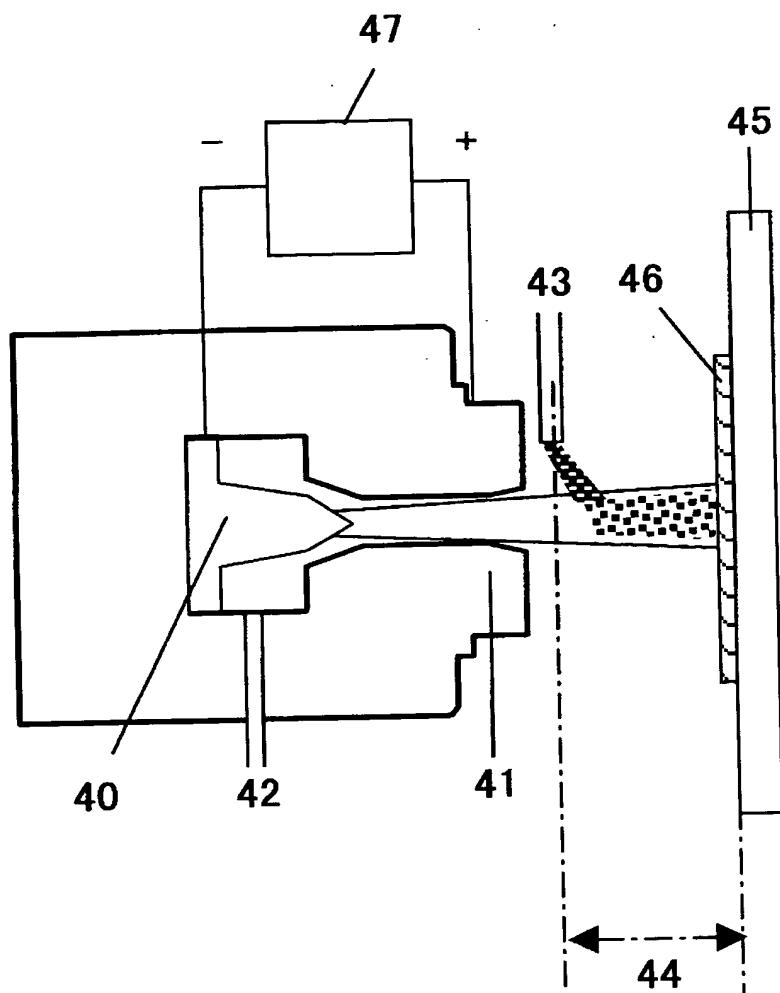
【図2】



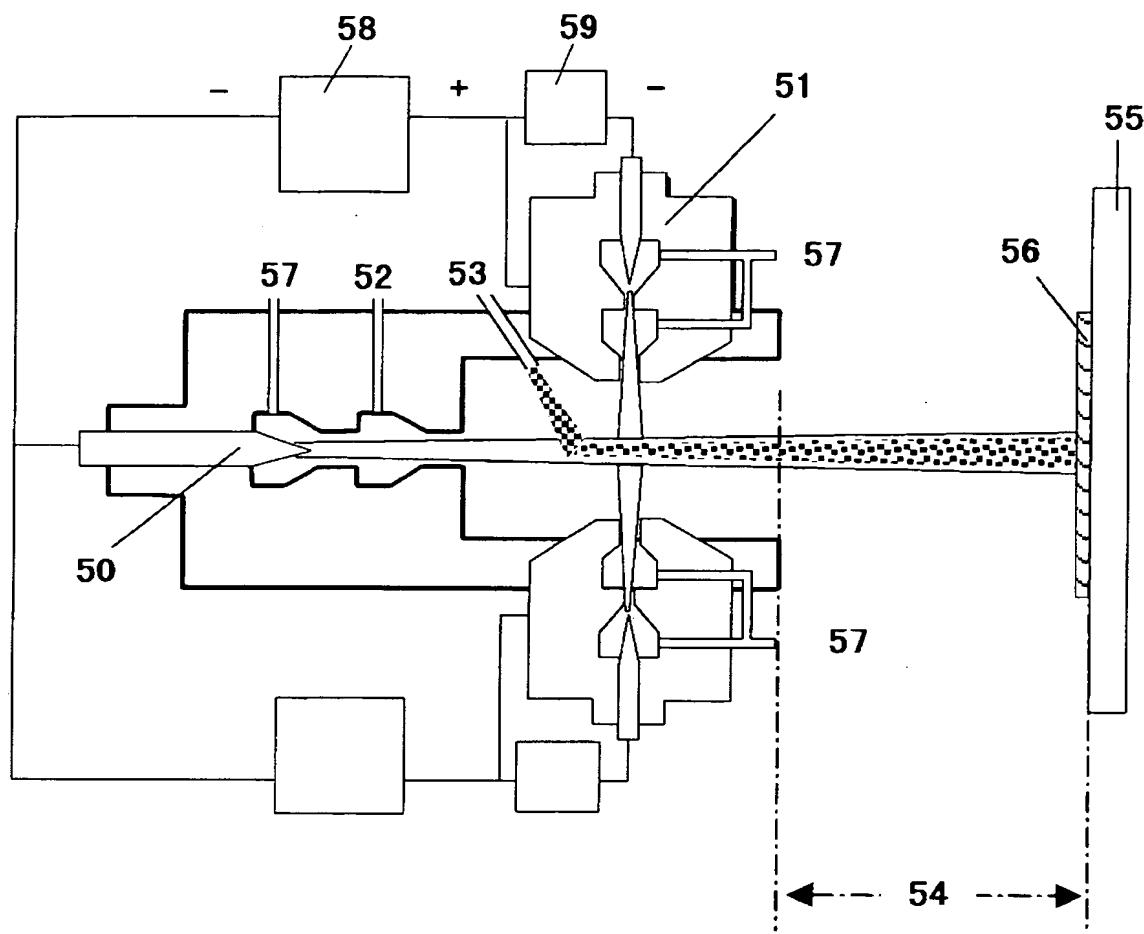
【図3】



【図4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 成膜装置、プラズマ処理装置では、当該装置に用いる部品表面に膜状物質が付着し、それらが剥離することによって装置内の発塵、パーティクルとなり、成膜或いはプラズマ処理する製品の汚染原因となっていた。またその様な汚染を防止するため、装置に用いる部品に膜状物質が僅かに付着する度に頻繁に交換することが必要となり、生産性の低下をもたらしていた。

【解決の手段】 部品の表面に数 μ mから数百 μ mの幅並びに高さを有し、球状又は釣鐘状の島状突起で修飾したガラス修飾部品は、成膜装置、プラズマ処理装置に用いた場合、当該部品に対する膜状物質の保持性が高く、耐プラズマ性に優れるため、発塵、パーティクルの発生がなく、製品汚染の問題が解決される。また当該形状のガラス修飾部品は、酸洗浄後にも表面突起形状が維持され易いため、何回も繰り返し利用できる。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号 特願2002-317578
受付番号 50201649663
書類名 特許願
担当官 第五担当上席 0094
作成日 平成14年11月 1日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年10月31日

次頁無

出証特2003-3092861

特願 2002-317578

出願人履歴情報

識別番号 [000003300]

1. 変更年月日 1990年12月 2日
[変更理由] 住所変更
住 所 山口県新南陽市開成町4560番地
氏 名 東ソ一株式会社

2. 変更年月日 2003年 4月 21日
[変更理由] 住所変更
住 所 山口県周南市開成町4560番地
氏 名 東ソ一株式会社